

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-140127

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 F 20/12
2/14

識別記号

F I

C 0 8 F 20/12
2/14

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-303022

(22) 出願日 平成9年(1997)11月5日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 笥 鷹麿

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

(72) 発明者 植田 直樹

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 両末端に官能基を有するアクリル系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 実用的な重合温度領域の合成で、分子量分布、官能基導入率の良好な両末端に官能基を有するアクリル系重合体を得られる製造方法を提供する。

【解決手段】 ヨウ素化合物の存在下で、炭素数1~12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルのラジカル重合を進行させ、かつ、分子中に官能基を有する連鎖移動剤を用いて、該ラジカル重合を停止させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子中に少なくとも1個の官能基を有するヨウ素化合物の存在下で、炭素数1～12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルのラジカル重合を進行させ、かつ、分子中に官能基を有する連鎖移動剤を用いて、該ラジカル重合を停止させることを特徴とする両末端に官能基を有するアクリル系重合体の製造方法。

【請求項2】 分子中に官能基を有するヨウ素化合物及び分子中に官能基を有する連鎖移動剤における官能基が、カルボキシ基又は水酸基のいずれかであることを特徴とする請求項1記載の両末端に官能基を有するアクリル系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、両末端に官能基を有するアクリル系重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、アクリルポリマーは溶液重合により合成され、そのポリマー溶液から塗工、乾燥工程を経て、フィルムやテープ等が製造される。ところが、近年、溶剤の使用規制に対する要請が高まってきており、溶液重合法に替わって、アクリルのエマルジョン重合や、光開始剤等によるUVバルク重合が行われている。しかしながら、エマルジョン重合においては、重合の際使用する界面活性剤の影響によって、生成ポリマーから得られる皮膜の耐水性が、溶液重合品より劣るという問題点がある。また、UVバルク重合に関しては、10 μ m以下の薄膜を重合により作成する際に、系中の残存酸素の影響を受けやすくなるため、重合率、分子量共に高めることが難しいという問題点があった。

【0003】これに対し、両末端に官能基を有するアクリル系重合体を使用して、バルクで塗工を可能とし、硬化剤を利用して末端同士を架橋させることにより、高分子量体を得る方法が考えられる。この方法では、溶剤使用の必要がなく、また架橋反応のため、溶存酸素の影響も受けないという利点がある。

【0004】上記両末端に官能基を含有するアクリル系重合体に関し、ゴム系モノマーについては現在までに多くのリビング重合法による合成例の報告がなされているが、ゴム系以外の報告例は少ない(日本ゴム協会誌、48巻、5号、263頁、1975年、特開平3-287613号公報等)。

【0005】報告例としては、通常のラジカル重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を用いて、アクリル酸-n-ブチルとアクリル酸とを共重合し、連鎖移動剤としてメルカプト酢酸を使用することにより、片末端にカルボキシ基が導入され、両末端に官能基を含有するアクリル系重合体を合成する方法(特公昭53-38740号公報)、分子内に2個のカルボキ

シル基を含有するアゾ化合物を重合開始剤としてアクリルを重合し、両末端に官能基を有するアクリル系重合体を合成する方法(米国特許第3,465,058号)等が開示されている。しかしながら、これらの方法は、末端への官能基導入が不完全であり、また、片方の末端にしか官能基が導入されない重合体が生成するという問題点があり、より確実に両末端に官能基を導入可能なリビング重合法による合成が期待されている。

【0006】これについて、例えば官能基を有するアルキルスチレン及びアルキルリチウムの混合物を重合開始剤として(メタ)アクリル酸エステルを重合し、片末端に官能基を有する重合体を経て、重合成長端にホルムアルデヒド、エチレンオキシド等を反応させるアニオン重合法(特開平2-58505号公報)、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩の存在下、2官能のアルキルリチウムにより、アクリル酸エステルの重合を行い、末端官能化剤を反応させるアニオン重合法(特開平7-165810号公報)等が開示されている。

【0007】しかしながら、アクリル系モノマーに上記アニオン重合法を適用する場合、高温であると停止反応や連鎖移動反応の制御ができず、重合がリビング的に進行しなくなり、重合体の分子量分布の広がりや官能基導入率の低下が起こるため、低温(-78℃以下)での重合が必要であり、実用性に欠けるという問題点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、実用的な重合温度領域の合成で、分子量分布、官能基導入率の良好な両末端に官能基を有するアクリル系重合体が得られる製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の発明者は、鋭意検討した結果、ヨウ素移動重合法を利用することにより、両末端に官能基を有するアクリル系重合体が容易に合成できることを確認し、本発明に至った。

【0010】本発明の両末端に官能基を有するアクリル系重合体の製造方法は、分子中に少なくとも1個の官能基を有するヨウ素化合物の存在下で、炭素数1～12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルのラジカル重合を進行させ、かつ分子中に官能基を有する連鎖移動剤を用いて、該ラジカル重合を停止させることを特徴とする。

【0011】以下、本発明について説明する。本発明で用いられる、アルキル基の炭素数が1～12である(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸sec-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸n-

オクチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸イソボロニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0012】上記ヨウ素化合物は、分子中に導入目的とする官能基と炭素-ヨウ素結合とを有するものであり、好ましくはアルキル基又は芳香族環を有するものである。上記官能基としては、カルボキシル基、水酸基が挙げられる。上記カルボキシル基を有するヨウ素化合物としては、例えば、ヨード酢酸、*o*-ヨード安息香酸、*m*-ヨード安息香酸、*p*-ヨード安息香酸、3-ヨードプロピオン酸、3,5-ジヨードサリチル酸等が挙げられる。上記水酸基を有するヨウ素化合物としては、カルボキシル基を有するヨウ素化合物と同様のものが挙げられる。上記ヨウ素化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0013】上記ラジカル重合を行う方法としては、通常のラジカル重合開始剤の使用以外に、光重合開始剤と光の照射との併用；放射線、レーザー光、光などの照射；加熱などが挙げられる。

【0014】工業的にはラジカル重合開始剤を用いる方法が好ましく、ラジカル重合開始剤としては、ラジカルを発生し、(メタ)アクリル酸エステルやヨウ素化合物と反応し、重合反応を開始させることが出来るものであれば、特に制限はなく、熱、光、放射線、酸化還元化学反応などの作用によってラジカルを発生する化合物から選ばれる。

【0015】上記ラジカル重合開始剤としては、例えば、アゾ化合物、有機過酸化物、無機過酸化物、有機金属化合物、光重合開始剤などがあげられる。より具体的には、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、アゾビスイソ酪酸エステル、次亜硝酸エステル等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル(BPO)、過酸化ラウロイル、ジクミルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物；過酸化水素-第1鉄系、BPO-ジメチルアニリン系、セリウム(IV)塩-アルコール系等のレドックス重合開始剤などが挙げられる。これらの中で、特にAIBN、BPOが好適に用いられる。

【0016】また、光重合の場合は、アセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、ケタール系などの光重合開始剤が添加されてもよい。

【0017】上記ラジカル重合開始剤は、相互作用により重合進行へ悪影響を及ぼさない範囲で、2種以上が併用されてもよい。また、熱の作用により予めある程度まで重合を進行させた後で、光により重合を完了させるなどの組み合わせも用いることも出来る。

【0018】ラジカル重合開始剤の使用量は、ラジカル重合を開始させることができれば、特に限定はされない

が、少なくなると重合反応が遅く重合率が低下し、多くなると重合反応を制御することが難しくなる。

【0019】具体的には、使用するヨウ素化合物1molに対して0.02~20molの範囲が好ましく、より好ましくは0.05~10molであり、さらに好ましくは0.1~5molである。また、(メタ)アクリル酸エステルモノマー1molに対して、0.0001~1molの範囲が好ましく、より好ましくは0.0005~0.5molである。

【0020】重合温度は、ラジカル重合反応の種類により好適な範囲は異なり、特に制限されるものではないが、-30~120℃の温度で重合することが一般的であり、より好ましい温度範囲は、0~100℃である。

【0021】重合反応の圧力は、通常、常圧で行われるが、加圧することも可能である。

【0022】重合方法は、従来公知の方法が採用可能であり、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等が好適に用いられる。特に、連鎖移動を押さえてより良好に制御されたポリマーを得るという観点から、塊状重合が好適に用いられる。また、押し出し機を用いた連続重合なども用いることができる。

【0023】上記溶液重合を行う場合の溶媒には、アルコール、トルエン、ベンゼンなど、通常用いられるものを使用することが出来る。(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合においては、連鎖移動定数が比較的小さく、ポリマーの溶解性にも優れるベンゼンが、特に好適に用いられる。

【0024】本発明においては、上記ラジカル重合を所望の分子量まで進行させた後、上記連鎖移動剤を添加してラジカル重合を停止させる。

【0025】本発明の製造方法により得られるアクリル系重合体の分子量は、500~20万が好ましく、より好ましくは1,000~10万である。分子量が、500未満では、アクリル系重合体の粘度が低くなるため塗工性が低下すると共に、架橋による鎖延長反応が遅くなり、20万を超えるとアクリル系重合体の粘度が高くなるためバルクでの塗工が困難になり、アクリル系重合体の末端同士の反応性も低下するため、塗工後の鎖延長反応が十分に進行しなくなる。

【0026】上記連鎖移動剤は、分子中に少なくとも1個の導入目的とする官能基を有するものが用いられる。上記官能基としては、カルボキシル基、水酸基が挙げられる。上記カルボキシル基を有する例としては、分子中に少なくとも1個のカルボキシル基と少なくとも1個のメルカプト基とを有する化合物；分子中に少なくとも2個のカルボキシル基を有するジスルフィド化合物等が挙げられる。

【0027】上記カルボキシル基とメルカプト基とを有する化合物としては、例えば、2-メルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、ジメルカプトこはく酸等が